

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000072921 A**

(43) Date of publication of application: **07.03.00**

(51) Int. Cl. **C08L 21/00**  
**B60C 1/00**  
**C08K 3/22**  
**C08K 5/098**

(21) Application number: **11217827**

(22) Date of filing: **30.07.99**

(30) Priority: **01.08.98 DE 98 19834802**

(71) Applicant: **CONTINENTAL AG**

(72) Inventor: **OBRECHT WERNER DR**  
**SCHOLL THOMAS**  
**WENDLING PETER**  
**WELL MICHAEL DR**  
**MONROY VICTOR DR**

(54) RUBBER MIXTURE

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide rubber mixtures which exhibit improved hysteresis behavior in the vulcanized state and, as the result, can reduce rolling resistance and improve wetted surface slip behavior compared to the conventional rubber mixtures when these rubber mixture are used, e.g. in tires.

**SOLUTION:** Rubber mixtures comprise, as the filler, at least one first gel which is substantially composed of a rubber and has a particle size of  $3 \times 10^{-9}$ - $1 \times 10^{-6}$  m and a swelling index in toluene of

1-15 and has an acidic or basic group at least in its surface, the acidic or basic group having not been formed by the reaction with dithiophosphoric acid and, in addition, (a) as another filler, at least one second gel which is substantially composed of a rubber and has a particle size of  $3 \times 10^{-9}$ - $1 \times 10^{-6}$  m and a swelling index in toluene of 1-15 and can effect neutralization reaction with the acidic or basic group of the first gel and/or (b), as another additive, at least one substance which can effect neutralization reaction with the acidic or basic group of at least one of the gels.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-72921

(P2000-72921A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

B 6 0 C 1/00

B 6 0 C 1/00

A

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

5/098

5/098

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-217827

(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(31) 優先権主張番号 1 9 8 3 4 8 0 2 : 9

(32) 優先日 平成10年8月1日 (1998.8.1)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390040431

コンティネンタル・アクチエンゲゼルシャ  
フト

CONTINENTAL AKTIENG  
ESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国、30165 ハノーバー、  
ヴァーレンヴ アルター・ストラーセ、9

(72) 発明者 ヴエルナー・オブレヒト

ドイツ連邦共和国、47447 メールス、ホ  
ルダーベルガーストラーセ、108

(74) 代理人 100069556

弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム混合物

(57) 【要約】

【課題】 加硫された状態で改善されたヒステリシス挙動を示し、その結果例えばこのゴム混合物をタイヤに使用した場合に慣用のものに比較して転がり抵抗が低減されそして濡れ面滑り挙動が改善されるゴム混合物の提供。

【解決手段】 ゴム混合物がフィラーとして実質的にゴムよりなり  $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$  の粒度および 1 ~ 15 のトルエン中膨潤指数を有しそして少なくとも表面に酸—または塩基性基が存在している少なくとも 1 種類の第一のゲルを含有し、その際これらの基がジチオ磷酸との反応によって生じておらず、そして更に

a) 別のフィラーとして、実質的にゴムよりなり  $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$  の粒度および 1 ~ 15 のトルエン中膨潤指数を有しそして第一のゲルの酸—または塩基性基と中和反応をすることのできる少なくとも 1 種類の第二のゲルをおよび/または

b) 別の添加物として少なくとも 1 種類のゲルの酸—または塩基性基と中和反応をすることのできる少なくとも 1 種類の物質を含有することによって解決される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類のゴム成分、少なくとも1種類のフィラー並びに通例に使用される添加物を含有するゴム混合物において、該ゴム混合物がフィラーとして実質的にゴムよりなり、 $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{m}$ の粒度および1～15のトルエン中膨潤指数を有しそして少なくとも表面に酸または塩基性基が存在している少なくとも1種類の第一のゲルを含有し、その際これらの基がジチオ磷酸との反応によって生じておらず、そして更に

a) 別のフィラーとして、実質的にゴムよりなり $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{m}$ の粒度および1～15のトルエン中膨潤指数を有しそして第一のゲルの酸または塩基性基と中和反応をすることのできる少なくとも1種類の第二のゲルをおよび／または

b) 別の添加物として少なくとも1種類のゲルの酸または塩基性基と中和反応をすることのできる少なくとも1種類の物質を含有することを特徴とする、上記ゴム混合物。

【請求項2】 少なくとも1種類のゲルの酸または塩基性基が不飽和化合物との反応によって生じている請求項1に記載のゴム混合物。

【請求項3】 少なくとも1種類のゲルの表面にカルボキシル基を有する請求項1または2に記載のゴム混合物。

【請求項4】 少なくとも1種類のゲルの表面にヒドロキシル基を有する請求項1～3のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項5】 少なくとも1種類のゲルの表面にアミノ基を有する請求項1～4のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項6】 物質b) が金属塩または金属酸化物である請求項1～5のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項7】 金属塩がステアリン酸亜鉛である請求項6に記載のゴム混合物。

【請求項8】 金属酸化物を酸化マグネシウムおよび／または酸化亜鉛から選択する請求項6に記載のゴム混合物。

【請求項9】 全ゴム成分100重量部を基準として10～110phrの少なくとも1種類のゲルをゴム混合物中に含有する請求項1～8のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項10】 ゴム成分を天然ゴムおよび／または合成ポリイソプレンおよび／またはスチレン-ブタジエン-コポリマーおよび／またはポリブタジエンから選択する請求項1～9のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか一つに記載のゴム混合物を自動車空気タイヤ、特にタイヤトレッドの製造に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも1種類のゴム成分、少なくとも1種類のフィラー並びに通例に使用される添加物を含有するゴム混合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ゴム混合物は色々な用途のゴム製品の製造に使用される。用途分野次第で相応するゴム混合物に色々な要求がある。例えばゴム混合物はゴム成分の他に完成のゴム生成物の性質に重要な影響を及ぼす別の成分、例えばフィラー、老化防止剤および加硫剤も含有している。それ故に適当な性質のゴム製品を得るために適当な系、即ちポリマー／別の成分を用意しなければならない。特に、フィラーはゴム混合物において非常に重要である。このものはゴム混合物の価格を下げるのに寄与するだけでなく、ゴムに特別な作用効果を与えるために利用される。それ故に非常に色々なフィラーをゴム混合物中に混入する試みが尽くされて来た。フィラーとして例えばカーボンブラックおよび珪酸は公知である。フィラーとして例えばカーボンブラックを含有するゴム生成物が十分な機械的負荷耐久性を有しているが、この混合物をタイヤトレッドで使用する場合に、相応するタイヤが高い転がり抵抗および悪い濡れ面滑り挙動を示すという欠点が生じることが判っている。この問題は、トレッド用混合物中に珪酸を混入し、ただし珪酸をポリマーに結合させるためにフィラー活性剤も必要とすることで解決する試みがあった。フィラーとして珪酸をそしてフィラー活性剤として慣用されるオルガノシラン、例えばビス-3-(トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィドを含有するゴム生成物が今日の用途分野のためのゴム製品のヒステリシス挙動および強化に十分な影響を及ぼさないことが既に判っている。特に、自動車タイヤ、例えばタイヤトレッドの製造に、加硫した状態でタイヤに更に改善された濡れ面滑り挙動と供に更に小さい転がり抵抗を与えるゴム混合物が要求されている。同時に他の機械的性質、例えば耐久性にできるだけマイナスの影響を及ぼすべきでない。

## 【0003】 ユーロッパ特許出願公開(A1)第85

4, 171号明細書に表面を加硫活性の硫黄含有化学剤で変性されているゴムゲルが開示されている。ゲルの表面には硫黄含有反応性基、中でもジチオ磷酸基が存在し、これが二重結合含有ゴムとの結合を可能とする。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、加硫された状態で改善されたヒステリシス挙動を示し、その結果例えばこのゴム混合物をタイヤに使用した場合に慣用のものに比較して転がり抵抗が低減されそして濡れ面滑り挙動が改善されるゴム混合物を提供することである。更にこのエラストマー混合物は適当なフィラー系の使用によってより良好に強化されるべきである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】この課題は本発明に従って、ゴム混合物がフィラーとして実質的にゴムよりなり、 $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ の粒度および1～15のトルエン中膨潤指数を有しそして少なくとも表面に酸—または塩基性基が存在している少なくとも1種類の第一のゲルを含有し、その際これらの基がジチオリン酸との反応によって生じておらず、そして更に

a) 別のフィラーとして、実質的にゴムよりなり  $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ の粒度および1～15のトルエン中膨潤指数を有しそして第一のゲルの酸—または塩基性基と中和反応をすることのできる少なくとも1種類の第二のゲルをおよび／または

b) 別の添加物として少なくとも1種類のゲルの酸—または塩基性基と中和反応をすることのできる少なくとも1種類の物質を含有することによって解決される。

【0006】第一のゲルの酸—または塩基性基と第二のゲルおよび／または他の物質の相応する基との中和反応によって生じるエラストマー混合物中でのイオン性ネットワークの形成によって、フィラー系が生じ、加硫後に良好な機械的性質、例えば良好な応力値を有する種々の用途のゴム生成物が得られる。更に本発明によれば優れた減衰特性を示す加硫物を意のままに使用することができ、特に、転がり抵抗が低下しそして同時に濡れ面滑り挙動が改善されるのでタイヤトレッドに使用するのに適している。本発明のゴム混合物を用いることによって例えば珪酸の使用を省くこともでき、それによって、珪酸を充填された混合物の導電性が低いことによって生じ得る問題が回避される。

【0007】ゲルは実質的にゴム、即ち少なくとも1種類のゴム成分、例えばNR、BR、SBR、NBR、および場合によっては他の添加物、例えば老化防止剤より成る。

【0008】本発明のゴム混合物で使用される、表面に酸—または塩基性基を持つゲルのポリマーマトリックスの製造は例えば次の様に行なうことができる：

1. 少なくとも2種類のモノマーの共重合、例えばブタジエンとメタクリル酸（アクリル酸）との共重合
2. ポリマーの（例えばグラフト反応による）後からの官能化、例えばスチレン—ブタジエン—コポリマーにアクリル酸またはビニルピリジングラフトさせることによる官能化
3. ポリマーの（例えばエステル基の分解による）後からの変性、例えばブタジエンとメタクリル酸メチルエステルとの重合および次いで加水分解。

【0009】ゲルの製造はポリマーのラテックス層から行う。以下に詳細に説明する：例えば上述の方法1～3で製造できるゴムラテックスを適当に凝固させた後に架橋剤、例えば過酸化合物（例えばジクミルペルオキシド）の添加下に例えばオートクレーブ中で架橋させる。ゲル（本発明においては、追加的な架橋剤を添加することに

よって少なくとも予備架橋されているラテックスをゲルと称する）の膨潤指数が約1～15、好ましくは1～10に調整される程の量の架橋剤を添加する。しかしながらラテックスの表面を膨潤指数の調整（ゲルの製造）後に例えば上記の方法2および3に従って酸—または塩基性基を持つことも可能である。

【0010】更にラテックス相にまたはゲルに別の添加物、例えば老化防止剤を添加することも可能である。ゲルを取り出し、濾過し、洗浄しそして重量が一定になるまで乾燥する。得られるゲルは3～1000 nmの粒度（超遠心分離法DIN 53206号に従って測定）を有している。しかしながら予備架橋したあるいは架橋したラテックス（ゲル）を未架橋のラテックスと一緒に沈殿させることも可能であり、その結果ゲルの特別単離を省くことができる。

【0011】ゲルの膨潤指数（ $Q_1$ ）は溶剤含有ゲルの重量（20000回転／分の遠心分離後）と乾燥したゲルの重量とから算出される：

$$Q_1 = \frac{\text{湿ったゲルの重量}}{\text{乾燥したゲルの重量}}$$

膨潤指数を測定するために例えば250 mgのゲルを25 mLのトルエン中で24時間、震盪下に膨潤させる。このゲルを遠心分離（20000回転／分）し、秤量し（湿った状態の重量）、次いで重量が一定になるまで70℃で乾燥しそして再度秤量する（乾燥重量）。

【0012】ゲルの表面に酸—または塩基性基、例えば—COOH、—NH<sub>2</sub>、—OH等が存在しており、これらが他のゲルおよび／または物質と中和反応し得る。

【0013】少なくとも1種類のゲルの酸—および／または塩基性基が不飽和化合物と反応することによって生じる場合が特に有利である。これによって酸—あるいは塩基性基がゲルの表面に簡単な結合を可能とする。

【0014】ゲルの酸基は、ゲルとアクリル酸、メタクリル酸またはイタコン酸との反応によって生じ得る。塩基性基は例えばビニルピリジンまたはジアミノプロピルメタクリルアミドの使用下にゲルの表面に導入することができる。

【0015】性質の改善は、ゴム混合物中に100部の全ゴム重量を基準として10～110 phrのゲルを含有する場合が特に顕著であることが判っている。

【0016】本発明によれば酸—または塩基性基を持つ少なくとも1種類のゲルをゴム混合物が含有している。中和反応を行なうことができるためには、相応する反応相手である成分をゴム混合物中に更に含有している必要がある。これは、一方においては表面が相応して変性されている別のゲルであるかまたはもう一方においてはゴム混合物に特別な物質を混入してもよい。1種類以上の変性されたゲルを1種類以上のかゝる物質と組み合わせることも可能である。添加される別のゲルおよび／または物質の量は第一のゲルの量に対して化学量論であるべきである。

【0017】 相応する反応相手としては、例えばステアリン酸亜鉛の様な金属塩、アクリル酸、メタクリル酸またはクトロン酸の亜鉛塩またはマグネシウム塩の様な  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の塩を上記物質として使用できる。更に例えば酸化亜鉛または酸化マグネシウムの様な金属酸化物を使用することも可能である。

【0018】 更に本発明のゴム混合物は通例に使用される添加物、例えば老化防止剤（例えば、6PPD：N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミンまたはDTPD：N, N'-ジトルイル-p-フェニレンジアミン）、加工助剤（例えばステアリン酸、ワックス、脂肪、分散剤）および可塑剤（例えばフタル酸エステル）を含有している。

【0019】 本発明のゴム混合物が含有しているもよい他の種類のフィラーとしては、特にに慣用される活性のフィラー、例えばカーボンブラックおよび珪酸が挙げられる。このカーボンブラックは次の特徴を有しているもよい：DBP-数（ASTM-D2414）90~200 cm<sup>3</sup>/100 g およびCTAB数（ASTM-D3765）35~220 m<sup>2</sup>/g。珪酸は例えば145~270 m<sup>2</sup>/gのBET-表面積（ASTM D5604）、120~285 m<sup>2</sup>/gのCTAB-数（ASTM D3765）および0.7~1.7 mL/gの空隙容積（DIN66133）を有しているもよい。従って珪酸としては例えばVN3（Degussa AG社、ドイツ国）を使用することができる。更に不活性のフィラー、例えばチョークもゴム混合物中に含まれていてもよい。更に僅かな量の未架橋ゲルあるいは相応する特徴を有していないゲルもゴム混合物に含まれていてもよい。これはゲルの製法に左右され得る。加硫物の性質がマイナスの影響を受けないために、その割合はできるだけ僅かであるべきである。

【0020】 ゴム混合物を加硫するためには硫黄あるいは硫黄提供物質（例えばDMDM-ジモルホルルジスルフィド）を使用することができる。しかしながら加硫を他の加硫剤（例えば過氧化物、樹脂、放射線）の助けの下で進めることも可能である。更に加硫に影響を及ぼす物質、例えば相応する種類の加硫の促進剤または活性剤（例えば硫黄加硫のためには例えばCBS：ベンゾチアジール-2-シクロヘキシルスルフェンアミド、TMTD：テトラメチルチウラムジスルフィド、TBBS：ベンゾチアジール-2-第三ブチルスルフェンアミド）をゴム混合物に添加する。

【0021】 本発明のゴム混合物はゴム成分として少なくとも1種類のポリマー、特に好ましくは天然ゴムまたはシス-1,4-成分>90%を持つシス-ポリイソプレンまたはスチレン/ブタジエン-コポリマーまたはブタジエンまたはこれらの混合物から選択されるものを含有する。

【0022】 ポリイソブイレンはチグラ-ナック触媒

【例えばTiCl<sub>4</sub>/Al（アルキル）<sub>3</sub>】を含有する溶液中で立体特異的に重合することによってまたは微細なリチウムアルキレン（例えばn-ブチリチウム）の使用下に得られる。特に有利なスチレン/ブタジエン-コポリマーは18~60重量%、特に好ましくは20~50重量%の重合スチレンを含有するものである。溶液-または乳化重合体も特に有利であり。

【0023】 本発明のゴム混合物にとって更にポリブタジエンを使用すべきである。この場合、如何なる方法でこれが製造されるかは重要ではない。

【0024】 更に本発明のゴム混合物は従来技術から公知の1種類以上のゴム成分を含有していてもよい。例えば以下のものがある：ブチルゴム（IIR）、アクリルニトリル-ブタジエン-コポリマー（NBR）、水素化アクリルニトリル-ブタジエン-コポリマー（HNBR）、エチレン-プロピレン-コポリマー（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー（EPDM）。

【0025】 本発明のゴム混合物の製造は色々な方法で行なうことができる。例えば1種類以上のゴム成分および場合によっては他の通例に使用される添加物を含むマスターバッチ中のゲルを最初の混合段階で混合装置中に加えることも可能である。別のフィラーを第二の混合段階で、酸-または塩基性基を有する物質および再び場合によっては他の通常に使用される添加物と一緒にベース混合物中に添加してもよい。しかしながらゲル、フィラーおよび連結剤の添加順序を入れ換えることも可能である。ベース混合物の製造後に、この混合物に場合によっては中間貯蔵後に加硫成分を添加し、最終混合物を製造する。未加工品の成形後にそれを加硫反応に付す。

【0026】 既に述べた通り、本発明のゴム混合物は負荷の掛かるゴム製品の製造に使用できる。これらには例えば空気タイヤ、コンベアーベルト、ベルト等を挙げることができる。

【0027】 本発明のゴム混合物を自動車タイヤの構成部材の製造に使用するのが特に有利である。例えばサイド部、補強層等を製造することができる。自動車タイヤの、特に自動車空気タイヤのトレッドを本発明のゴム混合物で製造するのが中でも有利である。この場合、トレッドは一つの部分または複数の部分（カップ-およびベース構造）で構成されていてもよい。特に、道路と接触するトレッド部分（カップ）にゴム混合物を使用する場合に、本発明のゴム混合物は転がり抵抗および濡れ面滑り挙動に追加的に有利な効果を示す。その他、自動車空気タイヤは構造および混合組成に関しては通例の構成を有している。

【0028】

【実施例】 以下の実施例によって本発明を更に詳細に説明する：

KA8650/37：ゲルAを含有する50%濃度NR

# ーマスターバッチ

KA8650/37はゲルAを含有する50%濃度のNR-マスターバッチである。

【0029】ゲルAは、Polymer Latex GmbH社 (Port J r me) のBaystal 1357/3から出発して1.5 phrのジクミルペルオキシドで後架橋しそして15 phrのアクリル酸でカルボキシル化することによって製造する。

【0030】Polymer Latex GmbH社のBaystal 1357/3は22重量%のステレン含有量、38重量%の固形分含有量および10.2のpH値を有する非カルボキシル化SBR-ラテックスである。このラテックス粒子は $d_{10}=52\text{ nm}$ 、 $d_{50}=58\text{ nm}$ および $d_{90}=63\text{ nm}$ の直径を有している。ラテックス粒子の密度は $0.9329\text{ g/cm}^3$ である。ラテックスから分離されるポリマーのゲル含有量は76重量%であり、ゲル化したポリマー成分のトルエン中膨潤指数は57 (湿った重量/乾燥重量) でありそしてSBRのガラス転移温度は $-58^\circ\text{C}$ である。

【0031】ジクミルペルオキシド (DCP) で後架橋するためにラテックスを30重量%の固形分濃度に希釈しそしてオートクレーブに充填する。DCPを固体の状態ですべて添加する (固体生成物を基準として1.5 phr)。ラテックスを $60^\circ\text{C}$ に加熱することによってDCPを溶解しそして攪拌下にラテックス中に良好に分散させる。酸素を除去するために反応器内容物を攪拌下に $60^\circ\text{C}$ で減圧しそして窒素を圧入する。この減圧/ $\text{N}_2$ -ガス処理サイクルを3度繰り返す。その後で反応器を $150^\circ\text{C}$ に加熱する。加熱後に内部温度を少なくとも $150^\circ\text{C}$ に45分維持する。その後得られたゲルを冷却しそしてMonodurtuchで濾過する。

【0032】DCPでの後架橋の後、ゲルのpH値は9.5である。ゲル粒子の粒度および粒度分布は後架橋によって実質的に影響されない。ゲル粒子の密度は $0.9776\text{ g/cm}^3$ に増加し、ラテックスから単離されるポリマーのゲル含有量は97.4%に増加しそしてゲル化したポリマー成分のトルエン中膨潤指数は5.7 (湿った状態の重量/乾燥重量) である。ガラス転移温度は $-25^\circ\text{C}$ に上昇する。

【0033】後架橋したSBR-ラテックス (ゲル) のカルボキシル化は次の様に実施する: 1.5 phrのジクミルペルオキシドで架橋したラテックス (ゲル) を3首フラスコに最初に導入し、このゲルを室温で最初に、ラテックス固形分含有量を基準として1重量%のMersolat K30 (アルキルスルホナートのナトリウム塩/製造元: Bayer AG、レバークーゼン、ドイツ国) の3.2%濃度水溶液と混合する。アクリル酸を添加する前にこのゲルを水で希釈すると、ゲルの理論固形分含有量は定量的アクリル酸転化率のもと20重量%である。ゲル固形分含有量を基準として15 phrの

99.8%濃度アクリル酸 (Interorgana Koeln社、ドイツ国) および0.6 phrの50%濃度p-メタンヒドロペルオキシド (Triganox

NT50/製造元: Akzo Chemie社、アルンハイム、オランダ) の添加後に反応混合物を $70^\circ\text{C}$ に加熱し、15分の間にゲル固形分含有量を基準として0.3重量%の1.5重量%濃度ペルオキシド二硫酸カリウム水溶液を添加する。 $70^\circ\text{C}$ で3時間の反応時間の後にゲルは約95%の重合転化率を有している。ゲルのpH値は3.6である。ゲル粒子の密度は $1.0216\text{ g/cm}^3$ である。単離されるポリマーのゲル含有量は97重量% (室温にてトルエン中で測定) でありそしてゲル化した成分のトルエン中膨潤指数は3.4 (湿った状態の重量/乾燥重量) である。重合体の酸価は31mg (KOH)/g (ポリマー) でありそしてポリマーのガラス転移温度は $-26^\circ\text{C}$ でほぼ変化しないままである。

【0034】ゲルが後でゴムマトリックス中に良好に分布することを保証するために、カルボキシル化されたゲルをNR-マスターバッチとして加工し、その際に50/50のNR/ゲル-重量比に調整する。

【0035】NR-マスターバッチ成分として61重量%の固形分含有量のTaytex (輸入元: Theodor Durrieu、ハンブルグ、ドイツ国) を使用する。

【0036】NR-ラテックスとカルボキシル化ゲルとの混合前に、NR-ラテックスをNR-ラテックスの重量を基準として5重量%の5%濃度Dresinate 731-溶液 (Hercules社、ウィルミントン、米国の不均化アビエチン酸のナトリウム塩) の添加によって混合する。その後NR-ラテックスとカルボキシル化ゲルを激しい攪拌下に室温で10分混合する。

【0037】NR-ラテックス/ゲル-混合物を製造した後に老化防止剤分散物を添加する。このためにアミン系老化防止剤の10%濃度の水性分散物を使用する。1kgの固体生成物を安定化するために以下のものを使用する: Vulkanox 4020 (N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン/製造元: Bayer AG、レバークーゼン、ドイツ国) の50gの分散物、0.0913gのNaOHおよび0.45gのEmulgator T11 (部分水素化獣脂酸/製造元: Procter & Gamble社、シンシナティー、米国) および0.193gのOulu GP 331 (未変性樹脂酸/製造元: Veitsilut o、Oulu、フィンランド)。

【0038】凝固させるために安定化NR-ラテックス/ゲル-混合物を、 $60^\circ\text{C}$ に加熱された電解質溶液に攪拌混入し、その際に1kgの固体生成物を凝固させるために、10Lの水、75gの食塩、13.6gの硫酸アルミニウム・18結晶水、1.5gのゼラチンより成る電解質溶液を最初に導入する。

【0039】凝固する間、pH値を10%濃度硫酸で4.0に維持する。

【0040】生成物を濾過しそして約40Lの、Lewatit (Bayer AG、レバークーゼン) によるイオン交換水で後洗浄しそして重量が一定になるまで減圧乾燥室で70℃で乾燥する。

【0041】KA8650/32:ゲルBを含有する50%濃度のNR-マスターバッチ:KA8650/32はゲルBを含有する50%濃度のNR-マスターバッチである。

【0042】ゲルBはBaystal 1357/4 (Polymer Latex GmbH社、ドイツ国;Port Jrme) から出発して、1.5phrのジクミルペルオキシド(DCP)で後架橋しそして後架橋したラテックスを20phrの4-ビニルピリジンとグラフト反応させることによって製造される。

【0043】Polymer Latex GmbH社 (Port Jrme) のBaystal 1357/4は22重量%のスチレン含有量、38重量%の固形分含有量および10.3のpHを有する非カルボキシル化SBR-ラテックスである。ラテックス粒子は $d_{10}=50\text{ nm}$ 、 $d_{50}=56\text{ nm}$ および $d_{90}=60\text{ nm}$ の直径を有している。ラテックス粒子の密度は $0.9281\text{ g/cm}^3$ である。ゲル含有量は75重量%でそしてゲル化した成分のトルエン中膨潤指数は61 (湿った状態での重量/乾燥重量) である。SBRのガラス転移温度は-57℃である。

【0044】ジクミルペルオキシドでの後架橋をKA8650/37の場合に説明した様に実施する。

【0045】後架橋したSBR-ラテックス (ゲル) のビニルピリジンでの変性は次の様に実施する: 1.5phrのジクミルペルオキシドで架橋したラテックス (ゲル) を3首フラスコに最初に導入し、このゲルを室温で最初に、ゲル固形分含有量を基準として1重量%の、M

ersolat K30 (アルキルスルホナートのナトリウム塩/製造元: Bayer AG、レバークーゼン、ドイツ国) の2.85%濃度水溶液と混合する。ビニルピリジンを添加する前にこのゲルを水で希釈すると、ゲルの理論固形分含有量は定量的ビニルピリジン転化率のもと20重量%である。ゲル固形分含有量を基準として20phrの95%濃度4-ビニルピリジン (Aldrich-Chemie、スタインハイム、ドイツ国) および0.6phrの50%濃度p-メタンヒドロキシペルオキシド (Triganox NT50/製造元: Akzo Chemie社、アルンハイム、オランダ) の添加後に反応混合物を70℃に加熱し、15分の間にゲル固形分含有量を基準として0.5重量%の1.5重量%濃度ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を添加する。90℃に反応器内容物を加熱する。90℃で約1時間後に重合転化率はほぼ定量である。

【0046】ゲルのpH値は8.7である。ゲル粒子は $d_{10}=63\text{ nm}$ 、 $d_{50}=95\text{ nm}$ および $d_{90}=129\text{ nm}$ の直径を有している。ゲル粒子の密度は $1.0088\text{ g/cm}^3$ である。分離されたポリマーのゲル含有量は98重量% (室温においてトルエン中で測定) でありそしてゲル化した成分のトルエン膨潤指数は4.2 (湿った重量/乾燥重量) であり、ポリマーのガラス転移温度は-24℃でありそして元素分析で測定されたN-含有量は2.1重量%である。

【0047】ジクミルペルオキシドで後架橋されそして20phrの4-ビニルピリジンをグラフトさせたSBR-ラテックス (ゲル) は (上述の) KA8650/37の場合には50%濃度NR-マスターバッチとして加工する。

【0048】以下の表1の通り、ゴム混合物を慣用の方法で製造する。

【0049】

表1:

	従来技術の 参考例 [phr]	参考例 [phr]	本発明の混合物 [phr]	
成分	1	2	3	4
天然ゴム	100	50	50	50
カーボンブラック N121	50	25	25	25
ゲルB	—	100	—	50
ゲルA	—	—	100	50
老化防止剤6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛	3	—	10	10
ステアリン酸	2	2	2	2
硫黄	1.8	1.8	1.8	1.8
促進剤TBBS	1	1	1	1

単位 phr は全部で 100 重量部のゴム成分を基準とする。  
 る。(ゲルは 50 : 50 マスターバッチの状態天然 20 【0050】  
 ゴム中に存在する) ゴム混合物を 150℃で 30 分加硫



表2:

	従来技術の 参考例 [p h r]	参考例 [p h r]	本発明の混合物 [p h r]	
性質	1	2	3	4
引裂強度 [MPa] DIN 53504	24.6	15.3	20.4	20.7
破断点伸び率 [%] DIN 53504	550	513	454	460
応力値100% [MPa] DIN 53504	1.98	2.06	2.93	2.42
応力値300% [MPa] DIN 53504	11.77	7.59	13.57	11.82
硬度 [ショア硬度A] DIN 53505	60	67	68	65
Tan $\delta$ 0℃ DIN 53512	0.1454 (100%)	未測定	0.2056 (141%)	0.2059 (142%)
Tan $\delta$ 60℃ DIN 53512	0.1308 (100%)	未測定	0.1100 (119%)	0.1160 (113%)

表2から、ゲルを含まない慣用の混合物（参考例1）は確かに良好な機械的耐久性を有しているが、タイヤトレッドで使用するためには濡れ面滑り挙動が悪く（Tan  $\delta$  0℃一値が小さい）そして転がり抵抗が高く（Tan  $\delta$  60℃一値が大きい）、不十分な程度でしか適していない。

【0051】変性されたゲル、即ち表面に塩基性中心を有するゲルだけを混入した場合には（参考例2）、加硫物の機械的耐久性、特に応力値の実質的な改善は認められない。

【0052】変性されたゲルを適当なゲルおよび／または物質と組合せて混合物に添加すると（本発明に従う3

および4）、加硫物の応力値が高まる。応力値は加硫した生成物の剛性を実証するものである。これらのゴム混合物（本発明に従う3および4）を自動車タイヤのトレッドの製造に使用した場合には、向上した剛性は例えばパターンブロックの側面部にとって重要であり、これは良好なトラクションをもたらす。Tan  $\delta$ 一値から、本発明の混合物3および4が参考例1と比較して良好な濡れ面滑り挙動を転がり抵抗の低減と同時に示すことが判る。また、最適な減衰特性と向上した応力値を示し、それによって乗り心地、トラクションおよびトレッドの寿命が改善された自動車空気タイヤを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス・ショル  
ドイツ連邦共和国、51469 ベルギッシ  
ユ・グラートバッハ、アルテ・ヴィッパ  
フェルテル・ストラーセ、24アー

(72)発明者 ペーター・ヴェントリング  
ドイツ連邦共和国、51357 レーフエルク  
ーゼン、フランツ・マルクー ストラ  
ーセ、9

(72)発明者 ミヒヤエル・ヴェル  
ドイツ連邦共和国、38159 ヴエヒエルデ、  
アウエストラーセ、22

(72)発明者 ビクター・モンロイ  
アメリカ合衆国、ノースカロライナ州  
28270、ドクター・シャーロット、ラーン  
スロット、5717